

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
13. SEPTEMBER 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 949 227

KLASSE 120 GRUPPE 22

INTERNAT. KLASSE C 07c

F 11460 IV b/120

Dr. Alois Gemassmer, Köln-Stammheim
ist als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Isocyanaten

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 28. März 1953 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 22. März 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 23. August 1956

Die technische Herstellung von Isocyanaten erfolgt vielfach durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln in zwei getrennten Verfahrensstufen (vgl. 5 W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie 562 [1949], S. 96). In der ersten Verfahrensstufe, der sogenannten »Kaltphosgenierung«, läßt man die Basenlösung, die Aufschlämmung der Base oder ihr Carbonisierungsprodukt mit Phosgen oder mit 10 einer Lösung von Phosgen in einem inerten Lösungsmittel reagieren. In der zweiten Stufe, der sogenannten »Heißphosgenierung«, wird bei höherer Temperatur so lange Phosgen eingeleitet, bis die Reaktion beendet ist.

Die Kaltphosgenierung kann in verschiedener 15 Weise ausgeführt werden. Man kann z. B. eine Lösung von Phosgen in einem inerten Lösungsmittel vorlegen und eine Lösung des Amins unter guter Rührung eintragen. Bei dieser Arbeitsweise kann der Zulauf der Aminlösung nur langsam 20 erfolgen, da eine nicht unerhebliche Reaktionswärme auftritt, die durch die Wandungen des Kessels abgeführt werden muß. Eine andere Möglichkeit besteht gemäß Patent 876 238 darin, die Basenlösung mit Kohlensäure zu sättigen und die Carbonisierungsschlemp mit Phosgen zusammenzu- 25 bringen. In diesem Fall kann man entweder die Carbonisierungsschlemp in eine Phosgenauflösung

unter Rühren einlaufen lassen, oder man kann auch in die Carbonisierungsschlemppe Phosgen einkondensieren oder flüssiges Phosgen zulaufen lassen. Diese Arbeitsweise besitzt den Nachteil, daß sie zwei
5 getrennte Operationen erfordert.

Es wurde nun gefunden, daß man die angedeuteten Nachteile der bisher bekanntgewordenen Verfahren vermeiden kann, wenn man eine Lösung oder Aufschlammung der Base in einem inerten
10 Lösungsmittel mit flüssigem Phosgen oder einer Auflösung von Phosgen in einem inerten Lösungsmittel kontinuierlich und ohne Außenkühlung in einer Mischvorrichtung unter intensivem Rühren zusammenbringt und dann das so erhaltene Reaktionsgemisch in üblicher Weise der Heißphosgenierung unterwirft.

Als Mischvorrichtung für das neue Verfahren kommen alle Arten von Mischeinrichtungen in Frage, die durch mechanisch bewegte Teile eine intensive Durchmischung sicherstellen. Unter diesen
20 sind besonders Turbomischer und alle Arten von Kreiselpumpen zu nennen. Letztere verbinden mit dem Mischeffekt noch den Vorteil, die Förderung der Reaktionsmasse in die nachgeschaltete Heißphosgenierungsstufe vorzunehmen. Die Verweilzeit in den Mischvorrichtungen ist sehr gering; normalerweise liegt sie zwischen wenigen Sekunden und einer Minute.

Die genannten Turbomischer und Kreiselpumpen besitzen eine Umdrehungsgeschwindigkeit der mechanisch bewegten Teile von mehr als 1000 Umdrehungen pro Minute. Der Befund ist überraschend, daß bei derartig hohen Rührgeschwindigkeiten die bisher für die Kaltphosgenierung bestehende Temperaturgrenze von etwa $+60^{\circ}$ ohne
35 Nachteile für die Ausbeute und die Reinheit der Verfahrensprodukte überschritten werden kann. Dies bedeutet eine wesentliche Ersparnis an Energie, denn bisher hat man bei der Phosgenierung die Komponenten, Aminlösung und Phosgen, unter starker Kühlung miteinander vereinigt. Hierzu waren beim Arbeiten im technischen Maßstab erhebliche Energiebeträge erforderlich.

Nach dem beanspruchten Verfahren können die Komponenten jedoch ohne Kühlung miteinander vereinigt werden, wodurch eine erhebliche Vereinfachung in technischer Hinsicht und eine beträchtliche Ersparnis an Energie erzielt werden.

Die Konzentration beider Lösungen und die in der Zeiteinheit zulaufenden Mengen werden erfindungsgemäß so aufeinander abgestimmt, daß die Phosgenmenge auf alle Fälle für die Reaktion ausreicht. Man kann aber auch einen Überschuß an Phosgenlösung zur Anwendung bringen. Bei der
55 Mischung der beiden Lösungen tritt eine erhebliche Wärmetönung auf, die sich in einem erheblichen Temperaturanstieg bemerkbar macht. Eine Erwärmung auf höhere Temperaturen ($\sim 60^{\circ}$) bei der Kaltphosgenierung wurde bisher immer als schädlich bezeichnet. Bei Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens tritt aber der überraschende Effekt ein, daß die Ausbeuten höher liegen als bei der üblichen Arbeitsweise. Neben der Verbesserung

der Ausbeute wird auch eine kürzere Zeit für die nachfolgende Heißphosgenierung erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann z. B. in der Weise ausgeführt werden, daß Basenlösung und Phosgenlösung kontinuierlich einer Mischkammer
65 zugeführt werden, von wo sie in den Kessel gelangen, in dem die Heißphosgenierung vorgenommen wird. Dabei erweist es sich als vorteilhaft, daß die mechanisch angetriebenen Mischeinrichtungen in sehr weiten Grenzen belastbar sind, ohne für den vorgesehenen Zweck an Wirksamkeit zu verlieren. Den Kessel für die Heißphosgenierung kann man
70 von Anfang an auf die erforderliche Temperatur einstellen und so den Reaktionsablauf der Heißphosgenierung bereits während des Zulaufes der Reaktionsmischung aus der Kaltphosgenierung zum Anlaufen bringen. Man kann aber auch warten, bis
75 der Kessel mit dem Gemisch aus der Kaltphosgenierung gefüllt ist, und dann die Heißphosgenierung chargenweise vornehmen.

Die Vorteile der Erfindung kommen aber nur bei vollkontinuierlichem Betrieb restlos zur Geltung. Hier kann nämlich von der Tatsache Gebrauch gemacht werden, daß die für die Heißphosgenierung erforderliche Zeit kürzer ist als bei den bekannten Methoden, wodurch eine Steigerung des Durchsatzes in der Heißphosgenierungsstufe ermöglicht
80 wird.

Das neue Verfahren läßt sich auf breiter Basis für sehr viele Amine anwenden. Neben Monoaminen können auch Diamine und Polyamine umgesetzt werden.

Beispiel 1

Aus entsprechenden Vorratsgefäßen werden eine Lösung von 30 Gewichtsprozent Phosgen in Chlorbenzol und eine Lösung von 35 Gewichtsprozent α -Naphthylamin in Chlorbenzol kontinuierlich zu gleichen Teilen über Flüssigkeitsmesser einem Turbomischer zugeführt. Im Turbomischer erfolgt die innige Vermischung der beiden Lösungen, wobei
100 sich die Temperatur der Mischung auf 65° erhöht. Das Reaktionsprodukt, das die Konsistenz eines Breies hat, wird hintereinander durch zwei stehende Rohre von unten nach oben geführt, wobei unter Einleiten von Phosgen die Temperatur auf 115°
105 gehalten wird. Die gesamte Verweilzeit in diesen Rohren (Heißphosgenierung) beträgt 20 Minuten. Nach Ausblasen des gelösten Phosgens resultiert eine klare, bräunlich gefärbte Lösung. Durch Abdestillieren des Chlorbenzols erhält man als Rückstand ein rohes α -Naphthylisocyanat, das nur durch
115 geringe Mengen hochsiedender Nebenreaktionsprodukte verunreinigt ist. Bei der Destillation dieses Rohproduktes verbleiben lediglich 2% als Destillationsrückstand. Etwa 98% des eingesetzten Naphthylamins sind in das Isocyanat übergeführt worden.

Legt man hingegen in einem Rührkessel eine 30%ige Phosgenlösung vor und führt unter Kühlung und guter Rührung die gleiche Gewichtsmenge
120 einer 35%igen Naphthylaminlösung ein, so resul-

tiert ebenfalls ein dicker Brei. Beim nachfolgenden Heißphosgenieren muß man 3 bis 4 Stunden lang bei 115° Phosgen einleiten, um eine klare Lösung zu erhalten. Die nachfolgende Destillation zeigt, daß 22% hochsiedender Rückstand entstanden sind. Nur 78% des Naphthylamins wurden in das Isocyanat übergeführt.

Beispiel 2

Gleiche Teile einer Phosgenlösung (1 Teil Phosgen und 6 Teile o-Dichlorbenzol) und einer Auflösung von 1 Teil 4, 4'-Diaminodicyclohexylmethan in 8 Teilen o-Dichlorbenzol werden kontinuierlich einer Kreiselpumpe zugeführt. Die Mischung der beiden Komponenten erfolgt erst in der Kreiselpumpe selbst. Die Mischung erwärmt sich als Folge der Reaktionswärme in der Kreiselpumpe auf 60°. Die Reaktionsmischung gelangt aus der Kreiselpumpe in einen Rührkessel aus säurefestem Stahl, in welchem bei 150° 3 Stunden lang Phosgen eingeleitet wird. Der Phosgenstrom beträgt 1 Gewichtsteil Phosgen auf 50 Gewichtsteile Beschickung je Stunde. Es resultiert eine klare Lösung. Nach Ausblasen des Phosgens wird die klare Lösung destilliert. Man erhält zu 95% der Theorie Dicyclohexylmethan-4, 4'-diisocyanat vom $Kp_{0.9} = 179^\circ$. Lediglich 4% erscheinen als hochsiedender Destillationsrückstand.

Legt man hingegen eine Phosgenlösung gleicher Konzentration wie oben angeführt vor und läßt die Lösung des Diamins langsam unter Rühren zulaufen, so erhält man nur 80% der Theorie als Diisocyanat; 18% erscheinen als hochsiedender Destillationsrückstand.

Beispiel 3

In der Zeiteinheit werden Lösungen von 26,9 Teilen Stearylamin in 70 Teilen Chlorbenzol und 12 Teile Phosgen in 70 Teilen Chlorbenzol kontinuierlich durch getrennte Leitungen in den Saugstutzen einer Kreiselpumpe eingeleitet. In der Kreiselpumpe treten Mischung und Reaktion ein, wobei die Temperatur auf etwa 70° ansteigt. Die aus der Kreiselpumpe austretende Mischung wird in einen Kessel eingedrückt, in welchem bei 110 bis 120° unter Einleiten von gasförmigem Phosgen die Reaktion zu Ende geführt wird. Es resultiert eine klare, bräulich gefärbte Lösung. Nach Abdestillieren des Chlorbenzols destilliert das Stearylisocyanat bei 3 mm Hg zwischen 150 und 170° über. 4% verbleiben als hochsiedender Rückstand in der Destillationsblase. 96% des Stearylamins sind in Stearylisocyanat übergegangen.

Beispiel 4

In der Zeiteinheit werden 17 Teile einer 50%igen Lösung von p-Phenetidin in Chlorbenzol mit 25 Teilen einer 40%igen Phosgenlösung in Chlorbenzol in getrennten Strängen in den Saugstutzen einer Kreiselpumpe eingeführt. In der Pumpe er-

folgt die innige Durchmischung und unter starker Wärmetönung Reaktion, wobei die Temperatur auf über 80° in der Pumpe ansteigt.

Die aus der Pumpe austretende Reaktionslösung wird in einem nachgeschalteten Reaktionsgefäß bei 100° mit Phosgen begast. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare Lösung. Nachdem das gelöste Phosgen mit trockenem Stickstoff ausgeblasen wurde, kann man Lösungsmittel und Isocyanat leicht durch Destillation trennen.

Das entstandene p-Äthoxyphenylisocyanat destilliert unter 50 mm Hg bei 142° als wasserklare Flüssigkeit. 3% des angewandten p-Phenetidins gehen in hochsiedende Nebenprodukte über, 97% werden als reinstes Isocyanat erhalten.

Beispiel 5

Eine feine Suspension von 30 Teilen 4, 4'-Diaminodiphenylmethan in 70 Teilen o-Dichlorbenzol wird in einer Mischkammer kontinuierlich mit dem gleichen Volumen 30%iger Phosgenlösung in o-Dichlorbenzol innig gemischt. Die Reaktionsmischung wird kontinuierlich einem Rohr zugeführt, in welchem bei 130° die weitere Begasung mit Phosgen erfolgt. Auch diese Begasung (Heißphosgenierung) erfolgt kontinuierlich mit einer mittleren Verweilzeit von 4 Stunden.

Nach dem Ausblasen des Phosgens und Abdestillieren des Lösungsmittels läßt sich unter sehr gutem Vakuum das Diphenylmethan-4, 4'-diisocyanat überdestillieren. $Kp_{1.1} = 170^\circ$. Ausbeute 90% der Theorie.

Beispiel 6

Eine 20%ige Lösung von 1, 4-Diaminocyclohexan in Chlorbenzol wird mit gleichen Teilen einer 40%igen Phosgenlösung in Chlorbenzol in einer Mischkammer kontinuierlich zusammengeführt und zur Reaktion gebracht. In die heiß austretende Reaktionslösung wird bei 120° so lange Phosgen eingeleitet, bis eine klare Lösung entstanden ist.

Bei der Aufarbeitung erhält man zu 85% das erwartete Cyclohexan-1, 4-diisocyanat.

Beispiel 7

Gleiche Gewichtsteile einer 22%igen Lösung von Cyclohexylamin und einer 22%igen Lösung von Phosgen in Chlorbenzol werden in einer Mischkammer kontinuierlich vereinigt. In die Reaktionsmasse wird bei 110° 1/2 Stunde lang Phosgen eingeleitet und dann aufgearbeitet.

Über 90% des Cyclohexylamins gehen in Cyclohexylisocyanat über.

Beispiel 8

Eine feine Suspension von 20 Teilen eines technischen Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluyldiamin in 100 Teilen o-Dichlorbenzol wird mit gleichen Teilen einer Lösung von 50 Teilen Phosgen in

4

100 Teilen o-Dichlorbenzol in einer Kreispumpe innig vermischt. Die Reaktionslösung wird unter Einleiten von weiterem Phosgen bis auf 140° aufgeheizt und bei 140° so lange mit Phosgen behandelt, bis eine klare Reaktionslösung entstanden ist.

Bei der Aufarbeitung erhält man ein Gemisch von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat in einer Ausbeute von etwa 85%.

Beispiel 9

400 Teile Hexamethyldiamin werden in 3000 Teilen o-Dichlorbenzol gelöst. Diese Lösung wird in einem Vorratsbehälter bei 35° gehalten. Durch Auflösung von 1000 Teilen Phosgen in 3000 Teilen o-Dichlorbenzol wird eine Phosgenlösung hergestellt, die bei -10° in einem Vorratsbehälter gestapelt ist. Gleiche Teile dieser Lösungen werden kontinuierlich einer Kreispumpe zugeführt, in der die Reaktion des Diamins mit dem Phosgen (Vor-phosgenierung) unter erheblicher Wärmeentwicklung vor sich geht. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt in der Pumpe auf 95 bis 100° an. Das Reaktionsgemisch wird in einen Rührkessel geleitet. In diesem Kessel wird durch Einleiten von Phosgen bei 170° in etwa 10 Stunden die Reaktion zu Ende geführt. Es resultiert eine klare Lösung,

die durch Destillation in einer gut wirksamen Kolonne aufgearbeitet wird. Die Ausbeute an Hexamethyldiisocyanat beträgt 86% der Theorie. Etwa 0,5% des Diamins sind bei der Phosgenierung in Chlorhexylisocyanat übergeführt worden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in flüssiger Phase in Gegenwart eines Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung oder Aufschlämmung der Base in einem inerten Lösungsmittel mit flüssigem Phosgen oder einer Auflösung von Phosgen in einem inerten Lösungsmittel kontinuierlich und ohne Außenkühlung in einer Mischvorrichtung unter intensivem Rühren zusammengebracht und das so erhaltene Reaktionsgemisch dann in üblicher Weise der Heißphosgenierung unterworfen wird.

2. Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 unter Verwendung eines Turbomischers oder einer Kreispumpe als Mischvorrichtung.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Liebig's Ann. Chem. 562, 96.